

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-267926

(43)Date of publication of application : 15.10.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 07-099945

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 31.03.1995

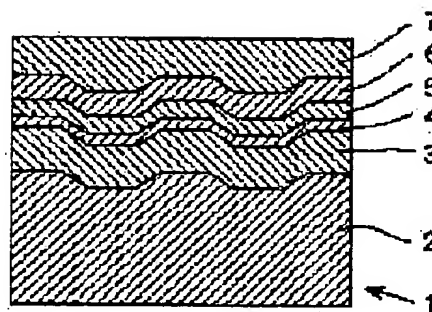
(72)Inventor : TOMINAGA JUNJI
INABA AKIRA
KOSUDA MASANORI
KATO TATSUYA

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a phase change type optical recording medium enabling overwriting at high linear velocity and showing sufficient reliability even when preserved under high temp. environment.

CONSTITUTION: In a optical recording medium 1 wherein a phase change type recording layer 4 is provided on a substrate 2, the main component of the recording layer 4 is represented by formula $[(AaBbCc)1-dDd]1-eEe$ (wherein A is Ag and/or Au, B is Sb and/or Bi, C is Te and/or Se, D is In or In and Al and/or P, E is at least one element selected from Se, Ge, Sn and Pb and a, b, c, d and e are an atomic ratio and are $0.001 \leq a \leq 0.20$, $0.40 \leq b \leq 0.90$, $0.10 \leq c \leq 0.50$, $a+b+c=1$, $0 < d \leq 0.6$ and $0.001 \leq e \leq 0.10$).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3150267

[Date of registration] 19.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3150267号
(P3150267)

(45) 発行日 平成13年 3月26日 (2001. 3. 26)

(24) 登録日 平成13年 1月19日 (2001. 1. 19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

X

G 1 1 B 7/24

5 1 1

G 1 1 B 7/24

5 1 1

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-99945

(22) 出願日 平成7年 3月31日 (1995. 3. 31)

(65) 公開番号 特開平8-267926

(43) 公開日 平成8年10月15日 (1996. 10. 15)

審査請求日 平成9年12月22日 (1997. 12. 22)

(73) 特許権者 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 富永 淳二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 稲葉 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 小須田 正則

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に相変化型の記録層を有し、この記録層は下記式で表わされる主成分を含有するとともに結晶相としてABC₂相（ここで、Aは、Agおよび／またはAuであり、Bは、Sbおよび／またはBiであり、Cは、Teおよび／またはSeである）が含まれていることを特徴とする光記録媒体。

式 $\{(A, B, C)_x(D)_y\}_zE$

（上記式において、Aは、Agおよび／またはAuであり、Bは、Sbおよび／またはBiであり、Cは、Te および／またはSeであり、Dは、Inであるか、In 10 ならびにAlおよび／またはPであり、Eは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される少なくとも1種の元素である。また、a、b、c、dおよびeは原子比を表わし、

2

$0.001 \leq a \leq 0.20$ 、

$0.40 \leq b \leq 0.90$ 、

$0.10 \leq c \leq 0.50$ 、

$a+b+c=1$ 、

$0 < d \leq 0.06$ 、

$0.001 \leq e \leq 0.10$

である）

【請求項2】 記録層がM（Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素である）を含み、記録層中のMの比率が5原子%以下である請求項1の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光ビーム照射による記録層の結晶状態の変化を利用して情報の記録を行なう光

記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型の光記録媒体は、レーザー光を照射することにより記録層の結晶状態を変化させ、このような状態変化に伴う記録層の反射率変化を検出するものである。相変化型の光記録媒体は単一の光ビームによるオーバーライトが可能であり、また、駆動装置の光学系が光磁気記録媒体のそれに比べて単純であるため、注目されている。

【0003】相変化型の光記録媒体には、結晶状態と非晶質状態とで反射率の差が大きいこと、非晶質状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Te系材料が用いられることが多いが、最近、カルコバイライトと呼ばれる化合物を応用することが提案されている。

【0004】カルコバイライト型化合物は化合物半導体材料として広く研究され、太陽電池などにも応用されている。カルコバイライト型化合物は、化学周期律表を用いるとIb-IIIb-VIb₂やIIb-IVb-Vb₂で表わされる組成であり、ダイヤモンド構造を2つ積み重ねた構造を有する。カルコバイライト型化合物はX線構造解析によって容易に構造を決定することができ、その基礎的な特性は、例えば月刊フィジクスvol.8, No.8, 1987, pp-441や、電気化学vol.56, No.4, 1988, pp-228などに記載されている。

【0005】これらのカルコバイライト型化合物の中で特にAgInTe₂は、SbやBiを用いて希釈することにより、線速度7m/s前後の光記録媒体の記録層材料として使用できることが知られている（特開平3-240590号公報、同3-99884号公報、同3-82593号公報、同3-73384号公報、同4-151286号公報等）。

【0006】このようなカルコバイライト型化合物を用いた相変化型光記録媒体の他、特開平4-267192号公報や特開平4-232779号公報、特開平6-166268号公報には、記録層が結晶化する際にAgSbTe₂相が生成する相変化型光記録媒体が開示されている。

【0007】本発明者らが先に出願した特願平4-108996号、同4-179267号、同4-253832号、同5-17968号、同5-341818号、同6-87854号などでも、Ag、Sb、Te、Inを主体とする4元素組成にVやTi等を添加することにより、比較的低線速度領域（1.2～2.8m/s程度）における記録層の安定化をはかって信頼性を向上させた相変化型光記録媒体を提案している。

【0008】しかし、高密度画像記録を行なう場合には、線速度を速くして高速オーバーライトを実現する必要がある。Ag、Sb、Te、Inを主体とする記録層

へのオーバーライトは、レーザ光源にバイアスパワーを加えながら、記録マーク形成部において記録パワーを加える。バイアスパワーは記録パワーよりも弱く、バイアスパワー印加により非晶質部は結晶化し、結晶質部も再結晶するので、記録マークは消去されて初期状態に戻る。レーザ光照射後の冷却速度は媒体の線速度に依存するので、このようなオーバーライトを可能とするためには、記録層が線速度に応じた結晶転移速度（非晶質ないし微結晶が粗大結晶に成長する速度）をもっている必要がある。線速度を速くして高速オーバーライトを行なうためには、記録層の結晶転移速度を速くする必要がある。このためには、Sbを相対的に増やし、逆にTeを相対的に減らせばよい。しかし、SbとTeとを調整する方法を用いても高速オーバーライトには限界があり、消去特性が不十分となりやすい。しかも、Sbを増やしてTeを減らすと記録層の活性化エネルギーが低下するため、記録マークが結晶化しやすくなり、高温環境下での保存の際の信頼性が低くなってしまう。例えば、信頼性向上のためにVを添加してあっても、記録時の線速度が4m/s以上であった場合には、80℃の環境下で保存すると200時間程度で非晶質状の記録マークが結晶化してしまう。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高線速度でのオーバーライトが可能であり、かつ高温環境下で保存した場合でも十分な信頼性を示す相変化型光記録媒体を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）、（2）のいずれかの構成により達成される。

（1）基板上に相変化型の記録層を有し、この記録層は下記式で表わされる主成分を含有するとともに結晶相としてABC相（ここで、Aは、Agおよび／またはAuであり、Bは、Sbおよび／またはBiであり、Cは、Teおよび／またはSeである）が含まれていることを特徴とする光記録媒体。

式 $\{(A, B, C), \dots, D, \dots, E\}$

（上記式において、Aは、Agおよび／またはAuであり、Bは、Sbおよび／またはBiであり、Cは、Teおよび／またはSeであり、Dは、Inであるか、InならびにAlおよび／またはPであり、Eは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される少なくとも1種の元素である。また、a、b、c、dおよびeは原子比を表わし、

$0.001 \leq a \leq 0.20$ 、

$0.40 \leq b \leq 0.90$ 、

$0.10 \leq c \leq 0.50$ 、

$a + b + c = 1$ 、

$0 < d \leq 0.06$ 、

$0.001 \leq e \leq 0.10$

10

20

30

40

50

である)

(2) 記録層がM (Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素である) を含み、記録層中のMの比率が5原子%以下である上記(1)の光記録媒体。

【0011】

【作用および効果】本発明では、ABC、相等のAgSbTe、相を主体とする相変化型の記録層に、上記元素Eを添加する。元素Eの添加により結晶転移速度が著しく向上するため、高線速度でのオーバーライトが可能となる。しかも、元素Eの添加により記録層の活性化エネルギーは低下しないので、高温環境下での保存に際しても十分に高い信頼性が得られる。したがって、E添加量を調整することにより、高信頼性を保ったまま、オーバーライト可能な線速度を自在に制御することができる。

【0012】また、記録マークの安定化のために元素Mを添加した場合、結晶転移速度が遅くなるが、元素Eの添加により結晶化速度の低下が抑えられるため、高線速度でのオーバーライト特性を犠牲にせずに、さらに高い信頼性が得られる。

【0013】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0014】本発明の光記録媒体は、基板上に相変化型の記録層を有する。この記録層は、A (Agおよび/またはAu)、B (Sbおよび/またはBi)、C (Teおよび/またはSe)、D (Inであるか、InならびにAlおよび/またはP) およびE (Eは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される少なくとも1種の元素) を含有する。また、これらの他、必要に応じ、M (Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素) を含有してもよい。

【0015】この記録層では、未記録部が結晶質、記録マークが非晶質または微結晶質となるように記録が行なわれる。

【0016】未記録部には、結晶相としてAgSbTe、相等のABC、相が含まれる。記録層の反射率変化は、主としてABC、相が担う。また、未記録部には、ABC、相の他に、Sb相等のB相が含まれることが好ましい。B相は結晶相である。

【0017】DはCと結合し、未記録部においてIn-Te相等のD-C相として存在する。D-C相は、DおよびCを主体とする結晶相であり、実質的にD:Cは1:1であると考えられる。

【0018】上記各相の存在は、透過型電子顕微鏡、EPMA等により確認することができる。

【0019】Eは、結晶転移速度を著しく向上させ、高線速度でのオーバーライトを可能にする。Eは、Sb相等のB相に主として入ると考えられ、B相の結晶化を促

進することにより記録層全体の結晶転移速度を向上させると考えられる。Eのうちでは、Si、Geの効果が高く、特にSiの効果が高いので、SiがE全体の80原子%以上、特に100原子%を占めることが好ましい。

【0020】Mは、非晶質の記録マークの安定性を増すため、高温・高湿などの悪条件下での媒体の信頼性を向上させる。信頼性向上には特にVが有効なので、VがM全体の80原子%以上、特に100原子%を占めることが好ましい。

10 【0021】本発明の光記録媒体の記録層の主成分は、下記式で表わされる。

【0022】

式 $\{(A, B, C)_{1-a}, D\}_{1-b}, E$

【0023】上記式において、a、b、c、dおよびeは原子比を表わし、

$0.001 \leq a \leq 0.20$ 、

$0.40 \leq b \leq 0.90$ 、

$0.10 \leq c \leq 0.50$ 、

$a+b+c=1$ 、

20 $0 < d \leq 0.06$ 、

$0.001 \leq e \leq 0.10$

であり、好ましくは

$0.05 \leq a \leq 0.15$ 、

$0.50 \leq b \leq 0.80$ 、

$0.20 \leq c \leq 0.45$ 、

$a+b+c=1$ 、

$0.02 \leq d \leq 0.05$ 、

$0.01 \leq e \leq 0.05$

である。

30 【0024】上記式においてaが小さすぎると、記録マークの再結晶化が困難となり、繰り返しオーバーライトが困難となる。aが大きすぎると、記録層の信頼性が低くなってしまふ。すなわち、高温で保存したときに記録マークの結晶化が進んで、C/Nや変調度が劣化しやすくなる。また、繰り返して記録を行なったときのC/Nおよび変調度の劣化も進みやすくなる。

40 【0025】上記式においてbが小さすぎると、未記録部におけるB相の割合が減少し、相変化に伴う反射率差は大きくなるが結晶転移速度が急激に遅くなって消去が困難となる。bが大きすぎると、相変化に伴う反射率差が小さくなって変調度が小さくなり、また、結晶転移速度が速くなりすぎる。

50 【0026】上記式においてcが小さすぎると、ABC、相を形成するためのCが不足し、ABC、相の割合が減少してしまふ。このためAが過剰となって、A相や他のABC、相以外の相を構成することになる。このため、記録時にAが記録マークから未記録部にほとんど拡散しないか、あるいは逆にAが記録マーク中に拡散してしまひ、信頼性向上が実現しないか、信頼性はかえって低下する。cが大きすぎると、ABC、相とD-C相と

を形成した後もCが過剰となって、C相が形成される。C相は結晶転移速度を低下させるため、消去が困難となる。

【0027】上記式においてdが小さすぎると、D-C相の割合が減少する。D-C相はABC、相の結晶粒の成長を阻害する作用を示すため、D-C相の減少はABC、相の結晶粒の成長を助長する。このため、記録マークの非晶質化が不十分となって変調度が低下し、また、信頼性も低くなってしまふ。dが大きすぎると、ABC、相の結晶粒の成長が阻害されるため、消去が困難となる。

【0028】上記式において、eが小さすぎると、結晶転移速度の向上が不十分となって、オーバーライト可能な線速度が低くなってしまふ。eが大きすぎると、オーバーライトの繰り返しによりB相の中に多量にEが拡散してE粒子が析出分離し、BE相が減少してしまふ。このためE添加による効果が減じられ、高速オーバーライトの繰り返しが不可能となる。

【0029】上記主成分に加えてMが含まれるとき、記録層中のMの比率は好ましくは5原子%以下、より好ましくは3原子%以下である。Mの比率が高すぎると相変化に伴う反射率変化が小さくなって十分な変調度が得られなくなる。Mは、ABC、の結晶構造の変化を阻害することにより結晶転移速度を低下させると考えられる。このため、Mの比率が高いと、EによるB相への効果が相対的に大きく減殺されてしまふ。

【0030】AとしてはAgが好ましく、好ましくはA中の50原子%以上、より好ましくは80原子%以上をAgとし、さらに好ましくはAgだけを用いる。A中のAu比率が高すぎると結晶転移速度が速くなりすぎ、十分な変調度およびC/Nを確保することが難しくなる。

【0031】BとしてはSbが好ましく、好ましくはB中の50原子%以上、より好ましくは80原子%以上をSbとし、さらに好ましくはSbだけを用いる。B中のBi比率が高すぎると記録層の吸収係数が増加して光の干渉効果が減少し、このため結晶-非晶質間の反射率差が小さくなって高C/Nが得られなくなる。

【0032】CとしてはTeが好ましく、好ましくはC中の50原子%以上、より好ましくは80原子%以上をTeとし、さらに好ましくはTeだけを用いる。C中のSe比率が高すぎると結晶転移速度が遅くなりすぎ、十分な消去率が得られなくなる。

【0033】D中のInの比率は、好ましくは60原子%以上、より好ましくは80原子%以上である。D中のIn比率が低すぎると、信頼性が低くなる。記録時には、記録マークにおいてAgが周囲に拡散し、Agの代わりにInがTeと結合してIn-Te結晶となる。In-Teの微小結晶核は、AgSbTe、相等のABC、相の結晶成長を阻害するが、In量が少ないとIn-Teの微小結晶核が少なくなるため、ABC、の微小結

晶核が結合して成長しやすくなり、記録マークの安定性が不十分となるのである。なお、AlとPとの比率は任意である。

【0034】記録層中には、上記した各元素に加え、例えば、微量不純物として、Cu、Ni、Zn、Fe、O、N、C等の他の元素が含まれていてもよいが、これらの元素の合計含有量は0.05原子%以下であることが好ましい。

【0035】記録層の組成は、電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)やX線マイクロアナリシスなどにより測定することができる。

【0036】なお、記録層の吸収係数kは、結晶状態のときが3.3程度、微結晶ないし非晶質のときが2.2程度である。

【0037】記録層の厚さは、好ましくは10~50nm、より好ましくは13~30nmとする。記録層が薄すぎると結晶相の成長が困難となり、相変化に伴う反射率変化が不十分となる。一方、記録層が厚すぎると、記録マーク形成時に記録層の厚さ方向へAが多量に拡散し、記録層面内方向へ拡散するAの比率が小さくなってしまふため、記録層の信頼性が低くなってしまふ。

【0038】記録層の形成方法は特に限定されず、スパッタ法や蒸着法などから適宜選択すればよいが、通常、スパッタ法を用いる。スパッタ法を用いる場合、合金ターゲットだけを用いてもよく、金属単体や合金からなるターゲットを複数種用いて多元スパッタを行なってもよい。このようなターゲットを用いて形成された記録層は非晶質であるため、記録前に初期化操作が必要である。初期化は、バルクイレーザなどによって結晶化させることにより行なう。

【0039】ただし、スパッタ工程を2工程または3工程に分割することにより、結晶化した記録層を形成することができる。この方法では、AおよびCを主体とするA-C系金属をスパッタするA-C系金属スパッタ工程と、Bを主体とするB系金属をスパッタするB系金属スパッタ工程とを隣接して設ける。そして、B系金属にDを含有させるか、B系金属スパッタ工程に隣接して、Dを主体とするD系金属をスパッタするD系金属スパッタ工程を設ける。EおよびMは、A-C系金属、B系金属およびD系金属の少なくとも1種に含有させればよい。この方法の詳細は、本願出願人による平成7年2月13日付の出願(整理番号07P007)に開示されている。

【0040】本発明の光記録媒体の構成例を図1に示す。同図において光記録媒体1は、基板2上に下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。

【0041】この構成の光記録媒体では基板2を通して記録層4に光ビームが照射されるので、基板2は、用いる光ビームに対して実質的に透明である材質、例えば、

樹脂やガラスなどから構成されることが好ましい。これらのうち、取り扱いが容易で安価であることなどから、基板の材質としては樹脂が好ましい。具体的には、アクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリオレフィン等の各種樹脂を用いればよい。基板の形状および寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状であり、厚さは0.5~3mm程度、直径は50~360mm程度である。基板の表面には、トラッキング用やアドレス用等のために、グルーブ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0042】下部誘電体層3は、記録層の酸化を防ぎ、また、記録時に記録層から基板に伝わる熱を遮断して基板を保護する。上部誘電体層5は、記録層を保護すると共に、記録後、記録層に残った熱を熱伝導により放出するために設けられる。各誘電体層に用いる誘電体は特に限定されず、例えば、 SiO_2 等の酸化ケイ素や Si_3N_4 等の窒化ケイ素、 ZnS 等の硫化亜鉛、あるいはこれらの混合物など、透明な各種セラミックスを用いればよく、また、各種ガラスなどを用いてもよい。また、例えば、 La 、 Si 、 O および N を含有する所謂 LaSiON や、 Si 、 Al 、 O および N を含有する所謂 SiAlON 、あるいは Y を含有する SiAlON 等も好ましく用いることができる。これらの中では、例えば波長400~850nmの範囲での屈折率が1.4以上であるものが好ましく、特に屈折率が1.8以上であるものが好ましい。なお、上記波長範囲は、現在のCDプレーヤの使用波長である780nmや、次世代の記録波長として実用化が進められている680nmを含むものであり、本発明の光記録媒体に対し好ましく使用される波長範囲である。使用する誘電体材料は、具体的には Si 、 N 、 ZnS と SiO_2 との混合物、 ZnS と Si 、 N との混合物、 ZnS と Ta_2O_5 との混合物などが好ましい。下部誘電体層3の厚さは、好ましくは50~300nm、より好ましくは100~250nmとする。下部誘電体層をこのような厚さとすることにより、記録に際しての基板損傷を効果的に防ぐことができ、しかも変調度も高くなる。上部誘電体層5の厚さは、好ましくは10~60nmとする。上部誘電体層をこのような厚さとすることにより冷却速度が速くなるので、記録マークのエッジが明瞭となってジッターが低くなる。また、このような厚さとすることにより、変調度を高くすることができる。

【0043】なお、例えば後述するように、下部誘電体層3および/または上部誘電体層5を、組成の異なる2層以上の誘電体層から構成してもよい。

【0044】各誘電体層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0045】反射層6の材質は特に限定されないが、通常、 Al 、 Au 、 Ag 、 Pt 、 Cu 等の単体あるいはこれらの1種以上を含む合金などの高反射率金属から構成すればよい。反射層の厚さは、30~150nmとするこ

とが好ましい。厚さが前記範囲未満であると十分な反射率が得にくくなる。また、前記範囲を超えても反射率の向上は小さく、コスト的に不利になる。反射層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0046】保護層7は、耐擦傷性や耐食性の向上のために設けられる。この保護層は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、0.1~100 μm 程度であり、スピニングコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、通常の方法により形成すればよい。

【0047】なお、媒体からの反射率を高くするために、下部誘電体層が屈折率の相異なる2層の誘電体層からなる積層体を少なくとも1つ含み、前記積層体において屈折率のより高い誘電体層が基板側に存在する構成としてもよい。この構成では、通常、基板上に高屈折率層、低屈折率層、記録層、上部誘電体層、反射層および保護層の順に積層する。

【0048】本発明の光記録媒体では、記録および再生は以下のようにして行なわれる。

【0049】本発明の光記録媒体は、製造後、必要に応じて記録層が初期化（結晶化）される。結晶化状態の記録層に記録用光ビーム（レーザ光ビーム）を照射することにより、照射部位は熔融する。そして、記録用光ビーム通過後に前記部位の温度は急速に下がるので、前記部位は実質的に非晶質化ないし微結晶化して記録マークとなる。

【0050】一方、記録情報を書き換えるときには、新たに記録マークとする部位で記録用光ビームを照射し、その他の部位では消去用光ビームを連続的に照射する。消去用光ビームの照射部位の温度は上昇するが、消去用光ビームは記録用光ビームに比べ低パワーなので到達温度は相対的に低く記録層の融点を超えない温度である。しかし、消去用光ビームの照射領域は広いため、蓄熱効果により温度勾配がなだらかになって冷却速度が上記結晶転移速度より遅くなり、結晶質が形成される。記録マークは記録用光ビームの照射によって一旦熔融するが、このときの熱は反射層方面に急速に拡散してしまうため、非晶質ないし微結晶状態を維持できる。従って、書き換えの際には、照射前の状態が結晶質であっても非晶質ないし微結晶であっても、記録用光ビーム照射部位は全て非晶質ないし微結晶の記録マークとなり、また、消去用光ビーム照射部位は全て結晶質となり、オーバーライト記録が可能となる。なお、このようなオーバーライト記録において、単一の光ビームを変調することにより、記録用光ビームと消去用光ビームとを照射することが可能である。すなわち、レーザ光源にバイアスパワーを加えておき、記録マーク形成部では記録パワーを加え

る。

【0051】記録用光ビームは、パルス状に照射することが好ましい。一つの信号を少なくとも2回の照射で記録することにより記録マークでの蓄熱が抑制され、記録マーク後端部の膨れ（ティアドロップ現象）を抑えることができるので、C/Nが向上する。また、パルス状照射により消去率も向上する。

【0052】記録用光ビームのパワー、消去用光ビームのパワーの具体的値は実験的に決定することができる。

【0053】再生用光ビームは、記録層の結晶状態に影響を与えない低パワーの光ビームである。

【0054】なお、非晶質ないし微結晶質からなる記録マークは、結晶質の未記録部に比べ反射率が低くなる。

【0055】本発明の光記録媒体への記録に際し、記録用光ビームに対する記録層の相対速度（相対線速度）は、通常、1～30 m/s 程度であるが、好ましくは4～25 m/s、より好ましくは6～20 m/s、さらに好ましくは10～20 m/s である。本発明の光記録媒体では、このような高線速度領域でのオーバーライトが可能で、しかも十分な信頼性が得られる。

【0056】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0057】＜実施例1＞射出成形によりグループを同時形成した直径133 mm、厚さ1.2 mmのディスク状ポリカーボネート基板の表面に、下部誘電体層、記録層、上部誘電体層、反射層および保護層を形成して、図1の構成を有する光記録ディスクサンプルとした。

【0058】下部誘電体層は、ZnSおよびSiO₂をターゲットとしてスパッタ法により形成した。SiO₂ / (ZnS + SiO₂) は15モル%とした。下部誘電体層の厚さは120 nmとした。

【0059】記録層は、RFスパッタにより形成した。スパッタターゲットには、Sbターゲットの表面にAg、In、TeおよびSiの各チップを貼ったものを用いた。記録層の厚さは25 nmとした。記録層の組成をICPにより測定したところ、

((Ag, Sb, Te)_{1-a}In_a)_{1-b}Si_b、

において、

a = 0.123、

b = 0.544、

c = 0.333、

d = 0.05、

e = 0.017

であった。

【0060】上部誘電体層は、下部誘電体層と同様に形成した。上部誘電体層の厚さは22 nmとした。

【0061】反射層はAl-Niをターゲットに用いてスパッタ法により形成し、厚さは100 nmとした。

【0062】保護層は、紫外線硬化型樹脂をスピンコー

ト法により塗布後、紫外線照射により硬化して形成した。硬化後の保護層厚さは5 μmであった。

【0063】このサンプルの記録層をバルクイレーザにより初期化した。初期化後の記録層を透過型電子顕微鏡、EPMAおよびX線マイクロアナリシスにより解析したところ、結晶質はAgSbTe₂相、Sb相、SbSi相およびInTe相の混相であった。

【0064】次いで、記録パワーを12 mW、バイアスパワーを6 mWとし、3.38 MHzの信号を繰り返しオーバーライトし、オーバーライト可能（25 dB以上の消去が可能）な最高線速度を調べた。その結果、このサンプルのオーバーライト可能な最高線速度は、12 m/sであった。

【0065】次に、このサンプルに線速度12 m/sで3.38 MHzの信号を記録し、その再生信号のC/Nを測定した。なお、レーザビームの波長は、680 nmとした。そして、記録後、80℃・80%RHの条件下で保存して、記録層の信頼性を調べた。その結果、このサンプルでは5000時間以上にわたってC/Nの劣化は認められなかった。

【0066】＜比較例1＞記録層の組成を

(Ag, Sb, Te)_{1-a}In_a

(a, b, c, dは実施例1と同一)とし、これ以外は実施例1と同様にして比較サンプルを作製した。この比較サンプルの記録層は、実施例1のサンプルの記録層からSiを除いたものである。この比較サンプルについても、実施例1と同様にしてオーバーライト可能な最高線速度を求めたところ、2.8 m/sであった。比較例1と実施例1との比較から、主組成のAg、Sb、Te、Inの比率を変更することなくSiを添加するだけで、オーバーライト可能な線速度が著しく高くなり、しかも、高信頼性が得られることがわかる。

【0067】＜比較例2＞記録層の組成を

((Ag, Sb, Te)_{1-a}In_a)_{1-b}V_b

(a, b, c, d, eは実施例1と同一)とし、これ以外は実施例1と同様にして比較サンプルを作製した。この比較サンプルの記録層は、実施例1のサンプルの記録層のSiをVに替えたものである。この比較サンプルについても、実施例1と同様にしてオーバーライト可能な最高線速度を求めたところ、1.4 m/sであった。

【0068】なお、実施例1のサンプルの記録層のSiの少なくとも一部を、Ge、SnおよびPbの少なくとも1種に替えた場合でも、オーバーライト可能な最高線速度が向上することが認められた。

【0069】また、実施例1で作製したサンプルにおいて、記録層のSbの少なくとも一部をBiに替えた場合、Agの少なくとも一部をAuに替えた場合、Teの少なくとも一部をSeに替えた場合、Inの一部をAlおよび/またはPに替えた場合のいずれにおいても、Si添加の効果が得られた。ただし、Bi置換量がSbの

80原子%を超えると、記録層の吸収係数が高くなって光学的に取り得る結晶-非晶質間の反射率差が小さくなり、変調度が減少してしまった。

【0070】また、実施例1のサンプルの記録層に、含有率が0.5原子%となるようにVを添加したところ、オーバーライト可能な最高線速度はやや低下したが、信頼性の向上が認められた。

【0071】以上の結果から、本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

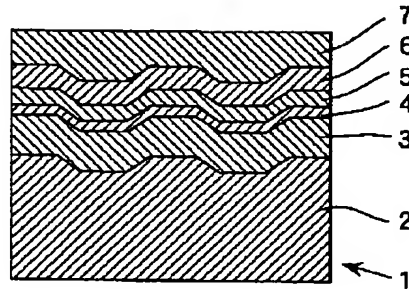
*【図1】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【符号の説明】

- 1 光記録媒体
- 2 基板
- 3 下部誘電体層
- 4 記録層
- 5 上部誘電体層
- 6 反射層
- 7 保護層

*10

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 達也

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ
ィーディーケイ株式会社内

(56)参考文献

- 特開 平5-151619 (JP, A)
- 特開 平5-345478 (JP, A)
- 特開 平6-60419 (JP, A)
- 特開 平7-169094 (JP, A)
- 特開 昭64-63195 (JP, A)
- 特開 平5-286249 (JP, A)
- 特開 昭61-86287 (JP, A)
- 特開 昭63-304439 (JP, A)
- 特開 平2-35636 (JP, A)
- 特開 平3-63178 (JP, A)
- 特開 平7-266704 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B41M 5/26